

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-258321

(43)Date of publication of application : 12.09.2003

(51)Int.Cl. H01L 35/14
C22C 28/00
C22C 38/00
C22C 38/02
H01L 31/04
H01L 35/34

(21)Application number : 2002-057519

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY
SYSTEM GIKEN KK

(22)Date of filing : 04.03.2002

(72)Inventor : MAKITA YUNOSUKE
NAKAYAMA YASUHIKO
RYU MASACHIKA

(54) SHEET TYPE β -FeSi₂ DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus which reduces man-hours required for film deposition, electrode formation and protective film formation on a crystal board of a device, which have conventionally been performed in a vacuum apparatus, enhances throughput and reduces manufacturing costs.

SOLUTION: The apparatus deposits a film, and forms an electrode and a protective film while depositing a powder raw material on a flexible sheet in the air or an inert gas atmosphere and pressing it by heating roller, thus manufacturing the device in a continuous and an integrated operation is realized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Two sheet mold beta-FeSi which constituted a cementation element which consists of two kinds of beta-FeSi 2 semiconductor thin films which have p mold and n mold property on a flexible sheet, formed this a part of cementation thin film into the alpha-Fe 2Si5 metal membrane, considered as an electrode, prepared a transparence dielectric film in the front face as a surface-protection layer further, and had a device function.

[Claim 2] Two sheet mold beta-FeSi according to claim 1 using a metallic thin plate which consists of iron, nickel, copper simple substances, those alloys, or an alloy that contained one or more kinds of alloying elements by making them into a principal component as a flexible sheet.

[Claim 3] Two sheet mold beta-FeSi according to claim 1 using polyimide or a fluororesin film as a flexible sheet.

[Claim 4] On a flexible sheet, an impurity is added to Fe and Si used as abbreviation 1:2, and a raw-material atom ratio carries out spreading desiccation by spray method or the printing applying method, deposits on uniform thickness dissolution and solidification, and a thing that was ground and was used as fines, carries out the pyrogenetic reaction of it to temperature of 500-980 degrees C, and forms a beta-FeSi 2 semiconductor thin film. Added an impurity with which a previous semiconductor film furthermore shows a reverse property on it. What dissolved, solidified and ground Fe and Si from which a raw-material atom ratio serves as abbreviation 1:2, and was used as fines How to deposit by uniform thickness on a sheet by spray method or the printing applying method, to make carry out the pyrogenetic reaction of it to 500-980 degrees C, form a beta-FeSi 2 semiconductor thin film, and form a beta-FeSi 2 semiconductor thin film which constituted a p-n junction interface eventually.

[Claim 5] Film production equipment according to claim 4 which carries out continuation heat treatment film production of the semiconductor thin film which pressed in a powder layer which deposited on a sheet a heat roller which overheated mixed powder which consists of Fe deposited on a flexible sheet, and an Si component to a 500-980-degree C elevated temperature as the technique of carrying out shaping to beta-FeSi 2 phase in a non-oxidizing atmosphere, and had a p-n junction interface in it by this technique.

[Claim 6] An electrode manufacturing installation according to claim 1 which electrode-izes a portion which touched a roller by heating a metal or a ceramics roller with which sculpture was given to a pattern configuration which serves as an electrode behind, and pressing this roller on a film which a beta-FeSi 2 semiconductor film is formed and carries out continuation transit.

[Claim 7] Ink which diluted oxalate and a nitrate of inorganic substances, such as silicon, tin, zinc, and a zirconia, with a solvent by spray method or spreading print processes It deposits on a beta-FeSi 2 semiconductor-device front face formed on a flexible sheet which carries out continuation transit very thinly. A two sheet mold beta-FeSi creation method according to claim 1 which forms a transparence dielectric thin film and is made with a nonreflective light protective coat by passing the bottom of a continuous furnace or flash lamp heating light after that, or pressing a heat roller heated to an elevated temperature.

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the method of producing an element simple using a new semiconductor material among the technical fields of a semiconductor device device in the electronics fields, such as a photosensor, a solar battery, and a thermoelectric element.

[0002]

[Description of the Prior Art] The conventional semiconductor device forms the material thin film of functionality on a silicon (Si) substrate, GaP, a GaAs substrate, or ceramics flat-surface substrate material, and constitutes the electrode which uses photolithography technology and a vacuum process on it, and outputs and inputs an electrical signal, and the optical nonreflective protective coat is manufactured using the vacuum process.

[0003] In recent years, the activity of the beta-FeSi 2 semiconductor device which becomes environment from a material with few loads by the abundance of an earth resource is proposed, and development is performed. The junctional membrane producing method by this material has many which are depended on a vacuum process, such as the laser ablation method, ion-implantation, the molecular-beam beam epitaxial method, and a vacuum deposition method. On the other hand, it replaces with the conventional metal membrane vacuum deposition as electrode formation, there is a method of using the effect changed into a metal crystal phase at an elevated temperature peculiar to beta-FeSi 2 material, and the method of removing metal-electrode photograph RISOGURAFU formation by the laser annealing method (an application for patent 2001-157087, 2001-235664) is proposed. Furthermore, the technique using SiO₂ by the film production-among vacuum process of the former [production / optical / nonreflective protective coat] has been made.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] About the conventional element creation, it had the following technical problems about various processes.

** Since a single crystal Si is used for the substrate of an element, a price is high. When there is necessity which makes an element from a super-low price like a solar battery, in using a single crystal Si, material cost and a manufacturing cost are high.

** When using a polycrystal Si substrate, since the amount of the so-called inferior-goods Si waste with the high high impurity concentration used as a polycrystal substrate raw material is not of use for supply, it is raw material acquisition difficulty.

** Since the expensive equipment which can control growth is used for altitude in a high vacuum in order to make a semiconductor junctional zone with a sufficient property from Si or a compound, cost becomes high low [a throughput].

** If a metal membrane FOTORISO graphic method and the laser annealing method are used for electrode formation, expensive equipment will be required and a throughput cannot be enlarged, either.

** When forming an optical nonreflective protective coat, if a vacuum process is used, equipment cost will start, and a throughput will receive a limit by the content volume of

equipment.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Many causes of occupying the above-mentioned technical problem are in a point that fabrication cost becomes high. It is performing element formation which does not use large-scale equipments, such as a vacuum and high power laser, and does not use an expensive single crystal raw material etc. into an element production process in this invention. That is, when forming a semiconductor thin film and making cementation of n-p, a single crystal substrate is not used, but the technique of forming a semiconductor film by thermal reaction from a fine-particles deposition film is adopted. Pattern formation of the electrode formation is carried out using a phenomenon which puts some beta-FeSi 2 films to an elevated temperature, and metalizes it. A process which does not use expensive equipment used for protective coat formation is adopted. In order to raise a manufacture throughput of the whole element, a technical problem was solved by adopting a consistent system which can process each process continuously.

[0006] [Gestalt of implementation of invention of claim 1] drawing 1 is the mimetic diagram of a device element which used beta-FeSi 2 semiconductor on a substrate with flexibility according to this invention. A sheet material with flexibility is used for the substrate 1 which constitutes an element. The thin film 22 which has the property of n mold of beta-FeSi 2 semiconductor on this substrate 1 is carrying out the laminating. The thin film layer 11 used as a substrate electrode exists in a substrate side of this semiconductor film. Furthermore, the thin film 32 which has the property of p mold of beta-FeSi 2 semiconductor on the n-type-semiconductor film 2 is carrying out the laminating, and a thin film of n mold in a lower layer and p mold forms a part for a joint 23. An electrode 71 is constituted at an upper surface side of this p mold thin film 32.

Furthermore, from on this p mold thin film, the laminating of the dielectric thin film 42 used as an antireflection film is carried out. A part of this dielectric thin film 42 has the stripped-off portion 8, and adhesion immobilization of the electrode lead wire 81 which takes out current and voltage is carried out at the electrode 71 exposed to that portion. Lead wire 81 is connected to a voltmeter 82. In addition, although a film which uses a semiconductor film of a substrate as n mold, and puts on a top is used as p mold, n and p may be constituted reversely. When a macromolecule sheet like polyimide is used for a flexible sheet, it is equivalent to an operation gestalt of claim 3.

[0007] As a flexible sheet material shown in [gestalt of implementation of invention of claim 2] drawing 1, an operation gestalt of invention of claim 2 used a metallic thin plate like a stainless steel, in this case, it is unnecessary in the substrate electrode 11, and the substrate substrate 1 serves as a substrate electrode.

[0008] As a flexible sheet material shown in [gestalt of implementation of invention of claim 3] drawing 1, an operation gestalt of invention of claim 2 used polyimide or a macromolecule resin film like a fluororesin, and a film which vapor-deposited Au and aluminum on a film is used for the substrate electrode 11 in this case.

[0009] Drawing 2 and drawing 3 show a practice of claim 4 of this invention which makes a [gestalt of implementation of invention of claim 4] p mold, and an n mold beta-FeSi 2 semiconductor thin film, and claim 5. Drawing 2 shows a process of p-mold beta-FeSi 2 thin film when a substrate web material uses an insulating material. On the sheet 1 made from polyimide, the conductive thin films 11, such as gold and aluminum, are vapor-deposited beforehand, and this serves as an electrode when making it a device. Although Fe and the Si fine particles 21 used as a raw material are deposited on this sheet with a metallic foil, into raw material fine particles, what added aluminum and Mn as the 3rd element which makes p-mold property is used. In order to deposit these mixed fine particles 21 on a sheet 1 at homogeneity and to use them as a powder bed 2, mixed fine particles are melted with a solvent, and a spray coating cloth performs or it applies with a doctor blade method. It dries, while moving in the direction of an arrow head 7, and the powder bed 2 on a sheet 1 reaches a heating roller 5. This heating roller 5 is beforehand heated by 937 degrees C or less. This temperature is a temperature required to form beta-FeSi 2 phase, and must not exceed this temperature. Usually, it keeps at about 900-920 degrees C. This heating roller rotates in the direction of an arrow head 51, the powder bed 2

on a sheet 1 is pressed, and while heating migration of the fine particles is carried out in contact with a roller, beta-FeSi 2 phase 22 of a lifting p-mold generates a solid-state reaction. Thus, a flexible sheet to which p-beta-FeSi 2 thin film adhered is completed.

[0010] Drawing 3 shows a practice of claim 5 of this invention which makes a p/n junctional zone of a beta-FeSi 2 semiconductor layer. By making into a substrate a sheet with which p-mold beta-FeSi 2 film 22 is formed on a flexible substrate sheet, although Fe and the Si fine particles 31 used as a raw material of beta-FeSi 2 thin film are deposited on this, into raw material fine particles, what added Co and nickel as the 3rd element which makes n-mold property is used. In order to deposit these mixed fine particles 31 on p-beta-FeSi 2 film 2 at homogeneity and to use them as the spreading layer 3, mixed fine particles are melted with a solvent, and a spray coating cloth performs or it applies with a doctor blade method. It dries, while moving in the direction of an arrow head 7, and the powder bed 3 on a sheet 1 flows into a heating roller 5. This heating roller 5 is beforehand heated by 937 degrees C or less. This temperature is a temperature required to form beta-FeSi 2 phase, and must not exceed this temperature. Usually, it keeps at about 900-920 degrees C. This heating roller rotates in the direction of an arrow head 51, the powder bed 3 on a sheet 1 is pressed, and while heating migration of the fine particles is carried out in contact with a roller, beta-FeSi 2 phase 32 of a lifting n-mold generates a solid-state reaction. A plane of composition of n mold constitutes in contact with beta-FeSi 2 film 22 of a this time p mold. Thus, a flexible sheet with which a plane of composition by p-beta-FeSi 2 thin film and n-beta-FeSi 2 thin film was constituted is completed.

[0011] Drawing 4 shows a practice of claim 6 of this invention which forms an electrode on [gestalt of implementation of invention of claim 6] beta-FeSi 2 thin film. The flexible sheet 1 to which two kinds of beta-FeSi 2 thin films 22 and 32 which constituted a plane of composition adhered is pressed by the heating roller 6 for electrode formation which is rotating in the direction of an arrow head 61, and flows and goes in the direction of an arrow head 7. The letter sculpture 7 of a projection to which sculpture was given is attached to this heating roller 6 for electrode formation so that it may become an electrode pattern configuration behind, and this projection is heated so that it may become 982 degrees or more. Usually, this temperature is 990 degrees C - 1100 degrees C. A surface portion of n-beta-FeSi 2 film which contact press was carried out at the letter sculpture 7 of a projection, and was overheated by 982 degrees C or more is changed into alpha-Fe 2Si5 phase, since this phase is a metal phase, its electric conduction is good, and it can do the device electrode 71 on a semiconductor film front face. Since this electrode producing method does not carry out vacuum deposition of the pattern electrode or does not use vacuum processes, such as a lift off, it can simplify a process, and it produces a merit with little failure.

[0012] Drawing 5 shows a practice of claim 7 of this invention which forms an optical nonreflective protective coat on a device formed on a flexible sheet. Generally an optical nonreflective film makes two or more thin films of a transparence dielectric from construction material from which a refractive index differs in piles. A spray gun 43 is equipped with ink which diluted oxalate and a nitrate of inorganic substances, such as Si, and Sn, Zn, Zr, Ti, with a solvent. Beta-FeSi 2 junctional membrane 32 rides on the flexible sheet 1, and a device sheet with which the metalization electrode pattern 71 was constituted by the part is flowing in the direction of an arrow head 7. Spray the ink 41 with which a spray gun 43 was equipped there, and it is made to deposit on a device, and passes through the inside of the after [desiccation] continuous furnace 9. In case it passes during this period, a deposit is overheated by 200 to 400 degree C, it reacts, and an oxide film 42 is formed. What is necessary is just to repeat this process, in order to constitute a multilayer optical nonreflective film. In addition, a doctor blade method may be used as a method of forming a fine-particles cascade screen. Moreover, the lamp heating method and the heat roller pressing method may be used as the heating method.

[0013] Drawing 6 (A) and drawing 6 (B) show a practice of claim 8 of this invention which manufactures beta-FeSi 2 semiconductor device succeeding a flexible sheet top. A flexible sheet material is involved in a delivery roll 15, and a sheet film used as a base of a device rotates and flows in the direction of an arrow head 16, and it rolls round through various manufacturing

processes, and is rotated and rolled round by roll 18 in the direction of an arrow head 19. On the film 1 which came out of a delivery roll in drawing 6 (A), the raw material powder 2 is deposited as the 1st process, and the beta-FeSi 2 semiconductor film 22 of the 1st layer is formed with a heating roller 4. Next, in order to form a semiconductor plane of composition as the 2nd process, in the semiconductor film 22, raw material powder with which polarity differs is deposited, and the beta-FeSi 2 semiconductor film 32 of the 2nd layer is formed with a heating roller 5. A semiconductor film which was able to do a junctional membrane goes into the 3rd following process. That is, after being pressed with the heating roller 6 for electrode formation, the electrode pattern 71 which a part on a film metalized is formed. Furthermore, the following process leads to drawing 6 (B). If it goes into the 4th process, while the dielectric hydroxide raw material 41 accumulates and passing through a heating furnace 9 with a spray, a reaction will occur, the optical nonreflective protective coat 42 will be formed, and the functional division main part section of a device element will be done. Furthermore, since these films are rolled round, are led to a roll 18 and are rotating in the arrow head 19 direction, they are rolled round by roll and finish a production process.

[0014]

[The feature and the conventional technology] of invention A silicon board of a single crystal or polycrystal which had a semiconductor property as a substrate was used for a device element using beta-FeSi 2 conventional semiconductor. Or it was with sintering ceramics or glass as a substrate, and the laminating of AMOSUFASU silicon or the III-V compound semiconductor was carried out on it. As a substrate material used for an element of this patent to it, they are metal plates, such as a stainless steel with flexibility, and the polyimide sheet which is cheap and has thermal resistance. These materials are very cheap compared with a silicon substrate. Moreover, a large area can fully be taken and continuation processing can be carried out using a roll gestalt rolled round since a long thing was obtained. A limit of magnitude is not received like a single crystal or an inorganic substance sintered compact. Moreover, when an element of a large area is constituted and it carries out installation processing, since there is flexibility, it does not damage and is easy to machine.

[0015] When a metallic thin plate is used as a substrate material, it also has the feature that sheet metal itself [other than flexibility or the cheap features] makes an electrode by the side of a substrate substrate serve a double purpose. On the other hand, when organic insulating materials, such as direct polyimide, are used as a substrate material, what used as an electrode a portion which used a film which vapor-deposited gold, aluminium foil, etc. on a front face, or added thermoforming to a beta-FeSi 2 semiconductor film, and carried out metal layer change selectively is beforehand used on a substrate 1. A film which covered with this metal membrane can carry out cheap acquisition so much as an ornament film with vacuum deposition.

[0016] Another feature of this patent is in the manufacture process. It is the feature that continuous operation production can do a film production method after claim 4, an electrode formation method, the protective coat forming method, and an integrated production process line in environment of a factory every day without using a vacuum system. It is easy and this is because it is realized only with worn-out technology in which an industrial-processing process is also used for a base substrate every day using a material with flexibility. Like the conventional semiconductor device production, adoption is difficult for a production system which pours a film by having used a single crystal board and a ceramics substrate. It has the feature with which a throughput can also reduce management cost of a riser manufacturing installation by a process which sends out a base film from a roll and rolls round a done product on a roll being employable.

[0017]

[Effect of the Invention] In this invention, since send rolling up from a roll became possible since the material which has flexibility in the substrate which constitutes a device was used, and the components creation process which constitutes a device became the method which can be produced continuously in air, all production processes can produce now continuously consistently, and the fabrication cost of a product could be substantially reduced as a result.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-258321
(P2003-258321A)

(43)公開日 平成15年9月12日(2003.9.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 L 35/14		H 0 1 L 35/14	5 F 0 5 1
C 2 2 C 28/00		C 2 2 C 28/00	Z
38/00	3 0 4	38/00	3 0 4
38/02		38/02	
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 35/34	
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-57519(P2002-57519)

(22)出願日 平成14年3月4日(2002.3.4)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成13年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究、「太陽光発電技術研究開発 革新的次世代太陽光発電システム シート型ペーパ鉄シリサイド太陽電池の製作に関する研究開発」、産業再生法第30条の適用を受けるもの)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71)出願人 591051900

システム技研株式会社
神奈川県大和市下鶴間3854-1 テクノプラザ大和センタービル

(72)発明者 牧田 雄之助

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シート型 β -FeSi₂素子

(57)【要約】

【課題】 従来真空装置中で、結晶基板の上に製膜・電極形成・保護膜形成していたデバイスの工数を下げ、スループットが高く低価格になる装置を供給する。

【解決手段】 空气中又は不活性ガス雰囲気中で粉原料を可撓性シート上に堆積し、加熱ローラを押圧しながら製膜・電極形成・保護膜形成を行ってデバイスを連続一体化操作で製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可撓性シート上にp型およびn型特性をもつ2種類の β -FeSi₂半導体薄膜からなる接合素子を構成し、該接合薄膜素子の一部を α -Fe₃Si₂金属膜化して電極とし、さらにその表面に表面保護層として透明誘電体膜を設けてデバイス機能を持ったシート型 β -FeSi₂素子。

【請求項2】 可撓性シートとして、鉄、ニッケル、銅単体またはそれらの合金、またはそれらを主成分として1種類以上の添加元素を含んだ合金からなる金属薄板を用いる請求項1記載のシート型 β -FeSi₂素子。

【請求項3】 可撓性シートとしてポリイミドまたはフッ素樹脂フィルムを用いる請求項1記載のシート型 β -FeSi₂素子。

【請求項4】 可撓性シート上に、原材料原子比率が略1:2となるFeとSiに不純物を添加して溶解・固化・粉碎して微粉にしたものを、スプレー法または印刷塗布法で塗布乾燥して一様の厚みに堆積し、それを500~980℃の温度に加熱反応させて β -FeSi₂半導体薄膜を形成する。さらにその上に先の半導体膜とは反対の特性を示す不純物を添加した、原材料原子比率が略1:2となるFeとSiを溶解・固化・粉碎して微粉にしたものを、スプレー法または印刷塗布法でシート上に一様の厚みで堆積し、それを500~980℃に加熱反応させて β -FeSi₂半導体薄膜を形成し、最終的にp-n接合界面を構成した β -FeSi₂半導体薄膜を形成する方法。

【請求項5】 可撓性シート上に堆積したFeとSi成分からなる混合粉を、 β -FeSi₂相に反応形成する手法として、500~980℃の高温に過熱した熱ローラをシート上に堆積した粉末層に非酸化雰囲気中で押圧し、この手法によってp-n接合界面を持った半導体薄膜を連続熱処理製膜する請求項4記載の製膜装置。

【請求項6】 後に電極となるパターン形状に彫刻が施された金属又はセラミックスローラが加熱されており、このローラを β -FeSi₂半導体膜が形成されて連続走行するフィルム上に押圧することによって、ローラに触れた部分を電極化する請求項1記載の電極製造装置。

【請求項7】 シリコンや錫、亜鉛、ジルコニアなど無機物の水酸塩や硝酸塩を溶媒で希釈したインクをスプレー法又は塗布印刷法によって、連続走行する可撓性シート上に形成された β -FeSi₂半導体素子表面に極薄く堆積し、その後連続焼成炉やフラッシュランプ加熱光下を通過させたり、または高温に加熱した熱ローラを押圧することによって透明誘電体薄膜を形成し無反射光保護膜となす請求項1記載のシート型 β -FeSi₂素子作成方法。

【請求項8】 巻取りロールから送り出された可撓性シート上に、p型又はn型特性を持つ粉末を堆積する工程と、シートの流れる先に堆積した粉末層に加熱ローラを押圧しながら連続的に β -FeSi₂半導体薄膜を形成する工程と、更にシートの流れる先にパターンが刻印できる加

熱ローラによって、該半導体薄膜の一部を金属 α -Fe₃Si₂化して電極とする工程と、更にシートの流れる先にゾルーゲル薄層を敷き熱ローラ又は加熱炉の中を通過させることによって透明誘電体膜を作製する工程を設けて、これらプロセスを一貫して連続的に流してデバイスを製造するシート型 β -FeSi₂素子製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光センサー、太陽電池、熱電変換素子などエレクトロニクス分野における半導体素子デバイスの技術分野のうち、新しい半導体材料を使用して素子を簡便に作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の半導体デバイスはシリコン(Si)基板、GaP、GaAs基板やセラミックス平面基板材の上に機能性の材料薄膜を形成し、その上にフォトリソグラフィ技術や真空プロセスを用いて電気信号の入出力を行う電極を構成し、また光無反射保護膜を真空プロセスを用いて製作されている。

【0003】近年、地球資源の豊富で環境に負荷の少ない材料からなる β -FeSi₂半導体デバイスの使用が提案され開発が行なわれている。この材料による接合膜作製法はレーザアブレーション法、イオン注入法、分子線ビームエビタキシャル法、真空蒸着法など真空プロセスによるものが多い。一方、電極形成としては従来の金属膜蒸着法に代えて、 β -FeSi₂材料特有の高温で金属結晶相に変換する効果を利用する方法があり、レーザアニール法(特願2001-157087、2001-235664)によって金属電極フォトリソグラフ形成を除去する方法が提案されている。更に光無反射保護膜作製は従来の真空中製膜プロセスによるSiO₂を用いる手法がなされてきた。

【0004】

【発明の解決しようとする課題】従来の素子作成に関しては各種工程について以下のような課題を持っていた。

① 素子の基板には単結晶Siが使用されるので、価格が高い。太陽電池のように極低価格で素子を作る必然性のある場合には、単結晶Siを使用するのでは材料コストや製造コストが高い。

② 多結晶Si基板を使用する場合には、多結晶基板原料となる不純物濃度の高い、いわゆる低級品Siくずの量が供給に間に合わないので原料入手難である。

③ Siや化合物で特性の良い半導体接合層を作るには、高真空中で高度に成長を制御できる高価な装置を使用するので、スループットは低くコストが高くなる。

④ 電極形成に金属膜フォトリソグラフ法やレーザアニール法を使用すると、高価な装置が必要であるし、スループットも大きく出来ない。

⑤ 光無反射保護膜を形成する場合に、真空工程を使用すると装置コストがかかってしまし、スループットが

装置の内容積によって制限を受けてしまう。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を占めている多くの原因は、製作コストが高くなるという点にある。本発明では、素子製造の工程中に、真空や高出力レーザなど大掛かりな装置を使わず、高価な単結晶素材などを使用しない素子形成を行うことである。すなわち、半導体薄膜を形成してn-pの接合を作るときに単結晶基板を使用せず、粉体堆積膜から熱反応で半導体膜を形成する手法を採用する。電極形成は β -FeSi₂膜の一部を高温に曝して金属化する現象を利用してパターン形成する。保護膜形成のために使用する高価な装置を用いない工程を取り入れる。素子全体の製造スループットを上げるために、各工程を連続で処理できる一貫システムを採用することにより、課題を解決した。

【0006】【請求項1の発明の実施の形態】図1は本発明に従う可撓性を持つ基板上に β -FeSi₂半導体を用いたデバイス素子の模式図である。素子を構成する基板1は、可撓性のあるシート材料を用いている。この基板1上に、 β -FeSi₂半導体のn型の特性を持つ薄膜22が積層している。この半導体膜の基板側には、下地電極となる薄膜層11が存在する。更にn型半導体膜2の上に、 β -FeSi₂半導体のp型の特性を持つ薄膜32が積層しており、下層にあるn型とp型の薄膜が接合部分23を形成している。このp型薄膜32の上面側には、電極71が構成されている。更にこのp型薄膜の上から、反射防止膜となる誘電体薄膜42が積層されている。この誘電体薄膜42の一部は剥ぎ取られた部分8があり、その部分に露出した電極71には電流や電圧を取り出す電極リード線81が接着固定されている。リード線81は電圧電流計82に接続されている。なお、下地の半導体膜をn型とし上に乗せる膜をp型としているが、nとpを反対に構成しても良い。可撓性シートにポリイミドのような高分子シートを用いた場合は、請求項3の実施形態に相当する。

【0007】【請求項2の発明の実施の形態】図1に示した可撓性シート材料として、ステンレススチールのような金属薄板を用いたのが請求項2の発明の実施形態であり、この場合には下地電極11は必要なく、下地基板1が下地電極を兼ねる。

【0008】【請求項3の発明の実施の形態】図1に示した可撓性シート材料として、ポリイミドまたはフッ素樹脂のような高分子樹脂フィルムを用いたのが請求項2の発明の実施形態であり、この場合には下地電極11にはAuやAlをフィルムに蒸着した膜を用いる。

【0009】【請求項4の発明の実施の形態】p型及びn型 β -FeSi₂半導体薄膜を作る本発明の請求項4及び請求項5の実施方法を示すのが図2、図3である。図2は下地シート材が絶縁体を用いた場合のp型 β -FeSi₂薄膜の製法を示したものである。ポリイミド製シート1にはあ

らかじめ金やアルミニウム等の導電性薄膜11を蒸着しており、これはデバイスにした時の電極となる。この金属箔付きシート上に、原料となるFe及びSi粉体21を堆積するが、原料粉体中にはp-型性質を作る第3元素としてAlやMnを添加したものを用いる。これらの混合粉体21を均一にシート1上に堆積して粉体層2にするには、混合粉体を溶媒で溶いてスプレー塗布で行ったり、ドクターブレード法で塗布する。シート1上の粉体層2は、矢印7の方向に移動するうちに乾燥し、加熱ロール5に到達する。この加熱ロール5はあらかじめ937℃以下に加熱されている。この温度は β -FeSi₂相を形成するのに必要な温度で、この温度を超えてはならない。通常900～920℃位に保つ。この加熱ロールは矢印51の方向に回転してシート1上の粉体層2を押圧しており、粉体がローラに接して加熱移動される間に固体反応を起こしp-型の β -FeSi₂相22が生成する。このようにしてp- β -FeSi₂薄膜の付着した可撓性シートが完成する。

【0010】 β -FeSi₂半導体層のp/n接合層を作る本発明の請求項5の実施方法を示すのが図3である。可撓性下地シート上にp-型 β -FeSi₂膜22が形成されているシートを下地として、この上に β -FeSi₂薄膜の原料となるFe及びSi粉体31を堆積するが、原料粉体中にはn-型性質を作る第3元素としてCoやNiを添加したものを用いる。これらの混合粉体31を均一にp- β -FeSi₂膜22上に堆積して塗布層3にするには、混合粉体を溶媒で溶いてスプレー塗布で行ったり、ドクターブレード法で塗布する。シート1上の粉体層3は、矢印7の方向に移動するうちに乾燥し、加熱ロール5に流入する。この加熱ロール5はあらかじめ937℃以下に加熱されている。この温度は β -FeSi₂相を形成するのに必要な温度で、この温度を超えてはならない。通常900～920℃位に保つ。この加熱ロールは矢印51の方向に回転してシート1上の粉体層3を押圧しており、粉体がローラに接して加熱移動される間に固体反応を起こしn-型の β -FeSi₂相32が生成する。このときp型の β -FeSi₂膜22に接してn型の接合面が構成するわけである。このようにしてp- β -FeSi₂薄膜とn- β -FeSi₂薄膜による接合面が構成された可撓性シートが完成する。

【0011】【請求項6の発明の実施の形態】 β -FeSi₂薄膜上に電極を形成する本発明の請求項6の実施方法を示すのが図4である。接合面を構成した2種類の β -FeSi₂薄膜22、32が付着した可撓性シート1が、矢印61の方向に回転している電極形成用の加熱ローラ6に押圧され、矢印7の方向に流れて行く。この電極形成用加熱ローラ6には、後に電極パターン形状となるように彫刻が施された突起状彫刻7が付いており、この突起は982度以上になるように加熱されている。通常この温度は990℃～1100℃である。突起状彫刻7に接触押圧され982℃以上に過熱されたn- β -FeSi₂膜の表面部分は α -Fe₃Si₂相に変換し、この相が金属相であるから電気

伝導がよく、半導体膜表面上のデバイス電極71ができる。この電極作製法はパターン電極を真空蒸着したり、リフトオフなどの真空工程を用いないので工程が簡略化でき、故障の少ないメリットを生じる。

【0012】可撓性シート上に形成されたデバイス上に光無反射保護膜を形成する本発明の請求項7の実施方法を示すのが図5である。光無反射膜は、透明誘電体の薄膜を一般的には屈折率の異なる材質で複数枚重ねて作る。SiやSn、Zn、Zr、Tiなど無機物の水酸塩や硝酸塩を溶媒で希釈したインクをスプレーガン43に装着する。可撓性シート1上に β -FeSi₂接合膜32が乗り、その一部に金属化電極パターン71が構成されたデバイスシートが矢印7の方向に流れている。そこへスプレーガン43に装着したインク41を噴霧してデバイス上に堆積させ、乾燥後連続焼成炉9中を通過する。この間を通過する際に堆積層は200-400℃に過熱されて反応し、酸化膜42が形成される。多層の光無反射膜を構成するには、この工程を繰り返せばよい。なお、粉体積層膜を形成する方法としてドクターブレード法を用いても良い。また、加熱方法としてランプ加熱法や熱ローラ押圧法でもよい。

【0013】可撓性シート上に連続して β -FeSi₂半導体デバイスを製造する本発明の請求項8の実施方法を示すのが図6(A)、図6(B)である。送り出しロール15に可撓性シート材料が巻き込まれており、デバイスの基体となるシートフィルムが矢印16の方向に回転して流れ、各種製造工程を経て巻取りロール18に矢印19の方向に回転して巻き取られる。図6(A)に於いては送り出しロールから出たフィルム1の上に、第1の工程として原料粉2を堆積し加熱ロール4によって第1層の β -FeSi₂半導体膜22を形成する。次に第2の工程として半導体接合面を形成するために、半導体膜22とは極性の異なる原料粉を堆積し加熱ロール5によって第2層の β -FeSi₂半導体膜32を形成する。接合膜のできた半導体膜は、次の第3工程に入る。すなわち電極形成用加熱ローラ6によって押圧された後には、膜上の一部が金属化した電極パターン71が形成されている。更に次の工程は図6(B)に繋がる。第4工程に入ると、スプレーによって誘電体水酸化物原料41が堆積し、加熱炉9を通過する間に反応が起こり光無反射保護膜42が形成され、デバイス素子の機能部分本体部が出来上がる。更にこれらの膜は巻取りロール18に導かれ、矢印19方向に回転しているのでロールに巻き取られて生産工程を終える。

【0014】

【発明の特徴と従来技術】従来の β -FeSi₂半導体を用いたデバイス素子は、基板として半導体特性を持った単結晶や多結晶のシリコン板を用いていた。又は基板として焼結セラミクスやガラスをもちい、その上にアモスファスシリコンやIII-V化合物半導体を積層していた。それに対して、本特許の素子に用いる基板材料としては、可

撓性のあるステンレススチールなどの金属板や、廉価で耐熱性のあるポリイミドシートである。これらの材料はシリコン基板に較べると、大変廉価である。また十分に大面積が取れるし、長尺ものが得られるので巻き取ったロール形態を用いて連続加工することができる。単結晶や無機物焼結体などのように、大きさの制限を受けることが無い。また、大面積の素子を構成して取り付け加工をする場合に、可撓性があるので破損することが無く、工作しやすい。

【0015】基板材料として金属薄板を用いた場合には、可撓性や廉価の特長のほかに、薄板自体が下地基板側の電極を兼用するという特徴も有する。一方、基板材料として直接ポリイミドなど有機絶縁材料を用いた場合には、基板1の上に、あらかじめ表面に金やアルミニウム箔などを蒸着したフィルムを用いたり、 β -FeSi₂半導体膜に熱加工を加えて、部分的に金属層変化させた部分を電極としたものを用いる。この金属膜を敷いたフィルムは、蒸着法により装飾フィルムとして多量に安価入手できる。

【0016】本特許のもう一方の特徴は、その製造プロセスにある。請求項4以降の製膜方法、電極形成方法、保護膜形成法、一貫生産プロセスラインとも、真空系を使わず日常工場の環境で連続作業生産ができるのが特徴である。これはベース基板に可撓性のある材料を用い、生産加工工程も日常使用されているような容易で使い古された技術だけで成り立っているからである。従来の半導体素子生産のように、単結晶板やセラミクス基板を用いたのでは、フィルムを流すような生産方式は採用が難しい。ベースフィルムをロールから送り出し、出来上がる製品をロールに巻き取るプロセスを採用できることにより、スルーブットも上がり製造装置の管理コストも低減できる特徴をもつ。

【0017】

【発明の効果】本発明では、デバイスを構成する基板を可撓性のある材料を用いたので、ロールからの送り出し巻取りが可能となり、デバイスを構成する部品作成プロセスが空气中で連続生産可能な方式になったので、全ての作製プロセスが一貫して連続生産できるようになり、結果として製品の製作コストを大幅に低減できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う可撓性を持つ基板上に β -FeSi₂半導体を用いたデバイス素子の構成模式図。

【図2】本発明の可撓性を持つ基板上に第1層の β -FeSi₂薄膜を作る工程の模式図。

【図3】本発明の可撓性を持つ基板上に第2層の β -FeSi₂薄膜を作り、接合面を作る工程の模式図。

【図4】本発明の可撓性を持つ基板上に作製された β -FeSi₂半導体薄膜上に、デバイス電極パターンを作る工程の模式図。

7

【図5】本発明の可撓性を持つ基板上に出来上がったデバイス上に、光無反射保護膜を作る工程の模式図。

【図6】本発明の可撓性を持つ基板上に、半導体膜製作、接合面製作、電極製作、光無反射保護膜製作の各プロセスを一貫し、デバイスを連続ラインで作る工程の模式図。

【符号の説明】

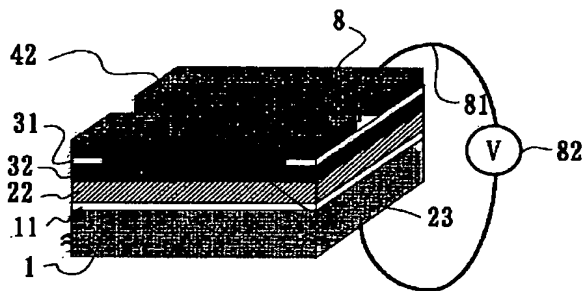
- 1・・・可撓性基板
- 11・・・金属薄膜
- 15・・・送り出しローラ
- 16・・・ローラの回転方向
- 17・・・基板シートの流れる方向
- 18・・・巻取りローラ
- 19・・・ローラの回転方向
- 2・・・第1の半導体の粉末堆積層
- 21・・・原料粉末
- 22・・・第1の半導体薄膜
- 23・・・p/n接合面

8

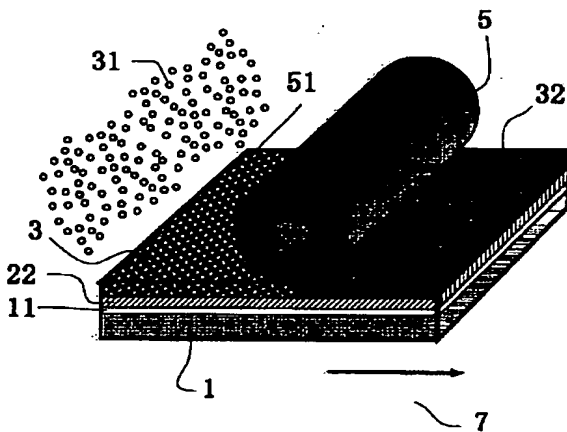
- * 3・・・第2の半導体の粉末堆積層
- 31・・・原料粉末
- 32・・・第2の半導体薄膜
- 4・・・光無反射保護膜の粉末堆積層
- 41・・・原料粉末
- 42・・・光無反射保護膜
- 43・・・スプレーガン
- 5・・・加熱ローラ
- 51・・・加熱ローラの回転方向
- 10 6・・・電極形成ローラ
- 61・・・電極形成ローラの回転方向
- 7・・・電極突起彫刻
- 71・・・電極パターン
- 8・・・保護膜が剥ぎ取られた部分
- 81・・・リード線
- 82・・・出力測定器
- 9・・・連続加熱炉

*

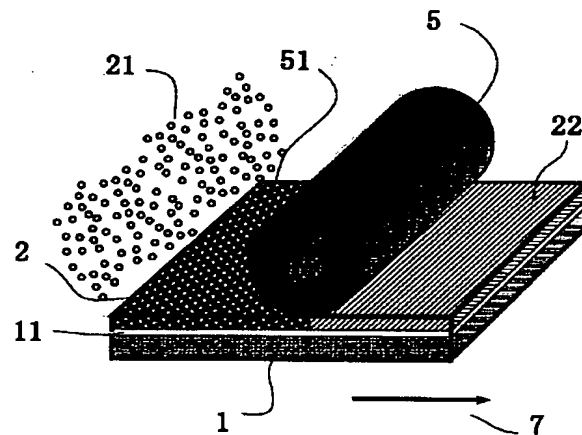
【図1】



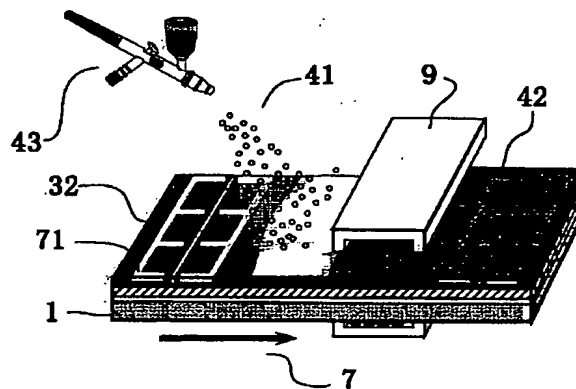
【図3】



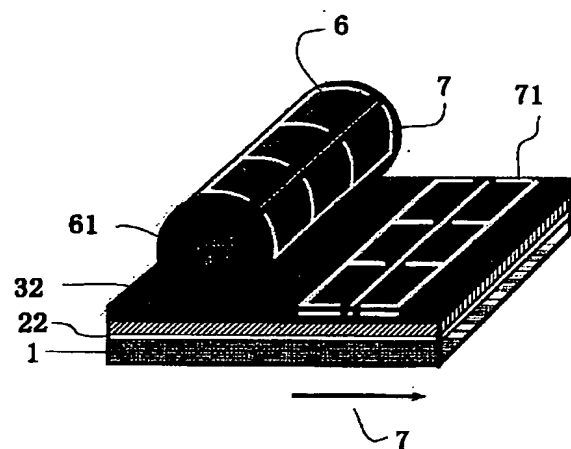
【図2】



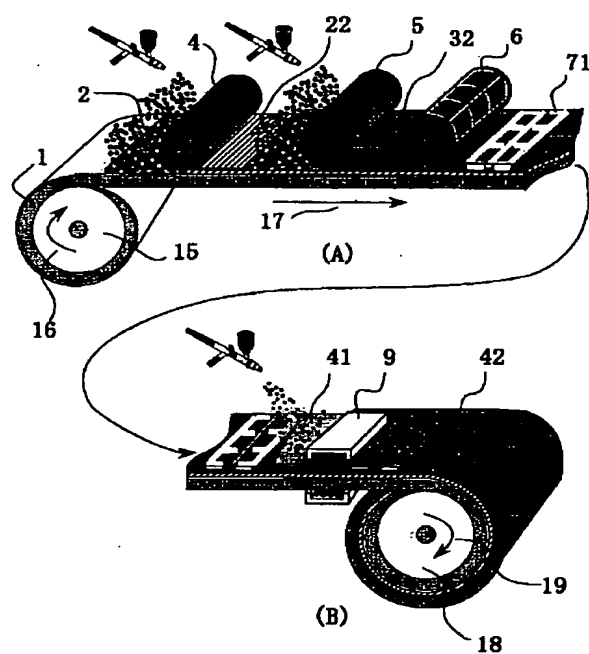
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H01L 35/34

識別記号

F I
H01L 31/04

テーマコード (参考)
E

(72)発明者 中山 靖彦
神奈川県川崎市宮前区けやき平1-41-
103

(72)発明者 劉 正新
茨城県つくば市竹園三丁目24番の1 512
棟406号

Fターム(参考) 5F051 AA03 AA07 BA14 CB13 CB24
CB27 DA03 FA06 GA02 GA05